

Ю. А. Рожкова, В. М. Малкин, **В. И. Коротков**, А. А. Цыганенко

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ АКРИДИНА НА ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ*

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Исследованы спектры люминесценции и её возбуждения, а также ИК-спектры акридина, адсорбированного из газовой фазы или раствора в дихлорметане на диоксиде кремния, мезопористом МСМ-41 и аэросиле. Полоса люминесценции адсорбированного акридина смещена в сторону длинных волн по отношению к раствору акридина в дихлорметане и в сторону коротких волн по отношению к раствору протонированного акридина. В ИК-спектре адсорбция акридина приводит к смещению частоты поверхностных силанольных групп от 3750 до 2860 см^{-1} и к появлению полос поглощения адсорбированного акридина. Добавление SO_2 вызывает его протонирование со смещением полосы 1624 до 1653 см^{-1} . Полученные данные свидетельствуют, что акридин образует водородную связь с силанольными группами поверхности диоксида кремния. При адсорбции акридина из раствора в дихлорметане, а также после длительного нахождения образца в парах акридина полоса люминесценции наблюдается при 520 нм, что объясняется его самоассоциацией. Библиогр. 14 назв. Ил. 4.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, люминесценция, адсорбция, акридин, перенос протона, диоксид кремния, эксимеры, водородная связь, поверхность.

Для цитирования: Рожкова Ю. А., Малкин В. М., **Коротков В. И.**, Цыганенко А. А. Исследование адсорбции акридина на диоксиде кремния методами люминесцентной и ИК-спектроскопии // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 1. С. 40–49. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.105>

Yu. A. Rozhkova, V. M. Malkin, V. I. Korotkov[†], A. A. Tsyganenko

A STUDY OF ACRIDINE ADSORPTION ON SILICA BY THE METHODS OF LUMINESCENCE AND IR SPECTROSCOPY

St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Spectra of luminescence and its excitation as well as IR spectra of acridine adsorbed from the gas phase or from the solution in dichloromethane on silicon dioxide (mesoporous MCM-41 and aerosil) have been studied. The luminescence band of adsorbed acridine is shifted towards longer waves as compared with the spectrum of acridine in dichloromethane and towards short wavelengths with respect to the spectrum of protonated acridine in solution. In the IR spectrum, acridine adsorption leads to a frequency shift of the band of surface silanol groups from 3750 to 2860 cm^{-1} and to the appearance of absorption bands of the adsorbed acridine. Addition of SO_2 results in acridine protonation with the shift of the 1624 band to 1653 cm^{-1} . The obtained data indicate that acridine forms hydrogen bond with silanol groups of silica surface. In the case of acridine adsorption from dichloromethane, or after extended storage of the sample in acridine vapor, the luminescence band is observed at 520 nm, that is explained by self-association of acridine. Refs 14. Figs 4.

Keywords: IR spectroscopy, luminescence, adsorption, acridine, proton transfer, silicon dioxide, excimers, hydrogen bond, surface.

* Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 17-03-01372.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

1. Введение. Влияние адсорбции многоатомных органических молекул на их электронные состояния и люминесцентные характеристики привлекает всё возрастающий интерес в связи с перспективами использования подобных структур в квантовой электронике, в создании оптических компьютеров и перестраиваемых твердотельных лазеров. В то время как взаимодействие матриц с примесями широко исследуется, значительно меньше внимания уделяют взаимодействиям сложных молекул с поверхностью исследуемого материала и поверхностной диффузии молекул, способных формировать конкурирующие взаимодействия с поверхностью. Известно, что люминесцентные методы перспективны в силу высокой чувствительности, однако именно благодаря этому их применение и интерпретация могут быть затруднены тем, что на результаты экспериментов влияют присутствующие в образцах примеси. Целью работы было исследование характера взаимодействия гетероциклов с поверхностью пористого диоксида кремния SiO₂ методами люминесцентной и ИК-спектроскопии, а также развитие экспериментальных методов, позволяющих характеризовать распределение адсорбированных молекул на поверхности материала.

Опубликованы данные, что при адсорбции на поверхности диоксида кремния акридин протонируется [1, 2]. При этом авторы работы [2] придают большое значение вкладу фотовозбуждения в этот процесс. Такой вывод они делают на основании полиэкспоненциальной кинетики затухания флуоресценции адсорбированного акридина и её зависимости от длины волны излучения. Кроме того, по их мнению, спектры возбуждения включают в себя компоненты, относящиеся к молекулярной и протонированной формам, в то время как спектр излучения соответствует только протонированной форме. Независимое объяснение вклада фотовозбуждения в протонирование акридина на поверхности SiO₂ было ими получено также при проведении адсорбции под УФ-облучением. В этом случае адсорбция акридина на SiO₂ увеличилась по их данным на 28% по сравнению с условиями низкой освещённости.

Однако протонодонорная способность поверхности SiO₂ недостаточно высока для протонирования акридина (рK_a поверхности SiO₂ оценивают равной примерно 5 [3]). И даже учитывая тот факт, что значение рK_a акридина в возбуждённом состоянии возрастает до 10 [4–6], времени жизни возбуждённого состояния может быть недостаточно для переноса протона, и протонирование акридина маловероятно. Для получения ответа на вопросы о том, в каком состоянии находится акридин на поверхности SiO₂ и влияет ли его фотовозбуждение на результат, адсорбция акридина была исследована на образцах, приготовленных на свету и в темноте, методами люминесцентной и ИК-спектроскопии. Измерялась также кинетика люминесценции, а кроме того, было исследовано влияние паров воды на люминесценцию адсорбированного акридина и SO₂ на ИК-спектр.

2. Методы. Для изучения люминесценции акридин адсорбировался на мезопористом диоксиде кремния МСМ-41 (с порами от 4 до 20 нм в диаметре) из газовой фазы и из раствора в дихлорметане. Порошок SiO₂ предварительно «тренировался» в вакууме (10^{–5} Па) при температуре 420 К более 18 ч. Адсорбция из газовой фазы производилась в темноте и при дневном свете путём отпаивания стеклянной кюветы с порошком «оттенированного» SiO₂ после внесения туда порции акридина и выжидания около суток до появления характерного жёлтого окрашивания образца. Для кювет

использовалось увиолевое стекло, пропускающее ультрафиолетовый свет в диапазоне длин волн от 230 нм. Кюветы соединялись с вакуумной установкой при помощи трубок из молибденового стекла с перетяжками для отпайки кюветы с образцами. При адсорбции акридина из раствора порошок пропитывали дихлорметаном с растворённым акридином, после чего растворитель удаляли, испаряя и вакуумируя образец при комнатной температуре.

Для получения ИК-спектров использовалась описанная ранее [7, 8] охлаждаемая вакуумная кювета из нержавеющей стали с внутренними окнами из ZnSe. Прессованный образец аэросила массой около 20 мг и площадью 3 см² предварительно вакуумировали при 873 К в течение 30 мин, затем регистрировали спектры охлаждённого образца при 77 К. Выбор аэросила для изучения ИК-спектров обусловлен тем, что из него удаётся приготовить достаточно тонкие и прозрачные таблетки. Для улучшения теплового контакта образца с холодными стенками кюветы перед регистрацией спектра в рабочий объём добавляли примерно 0,5 торр гелия. Акридин наносили путём нагрева специального отростка в кварцевой трубке кюветы, куда заранее помещали около 2 мг вещества. Для предотвращения преждевременного контакта акридина с образцом этот отросток охлаждали снегом во время предварительной обработки образца. Спектры акридина, адсорбированного на образце или напылённого на подложку из KBr, регистрировали при 77 К. Кювета оставалась охлаждённой и при прогреве образца в кварцевой трубке для его перераспределения на поверхности адсорбента. После впуска SO₂ температуру в кювете повышали до 200 К, контролируя адсорбцию спектрально, после чего кювета вновь охлаждалась жидким азотом.

Акридин и диоксид кремния MCM-41, использованные в экспериментах, приобретены в компании ALDRICH. Акридин дополнительно был очищен методом сублимации. SO₂ перед впуском в кювету очищали путём вымораживания жидким азотом и откачкой.

Спектры люминесценции измеряли на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Varian, USA), времена жизни регистрировались при помощи лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа с возможностью временного анализа люминесценции MicroTime100 (PicoQuant, Германия). ИК-спектры регистрировали на спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet 710 с разрешением 4 см⁻¹.

3. Результаты. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции акридина, адсорбированного на SiO₂ из газовой фазы, приведены на рис. 1. Как оказалось, ни предварительная засветка образца дневным светом по ходу осаждения акридина из газовой фазы, ни добавление паров воды при давлении около 2,5 кПа не оказывают заметного влияния на его спектры люминесценции.

Рис. 2 (кривые 1, 3 и 4) иллюстрирует разницу между положениями полос люминесценции раствора акридина в дихлорметане; акридина, адсорбированного на диоксиде кремния из газовой фазы и раствора протонированного акридина в дихлорметане. Полосы люминесценции адсорбированного акридина с максимумами у 460 и 470 нм проявляются при возбуждении на длинах волн 360 и 430 нм соответственно. Первая из них представлена кривой 4. Обе полосы находятся в более длинноволновой области, чем полоса раствора акридина в дихлорметане с максимумом на длине волны 410 нм (кривая 1) и в более коротковолновой по сравнению со спектром раствора протонированного акридина с максимумом на длине волны 485 нм (кривая 3). Примечательно, что полосы люминесценции адсорбированного из газовой фазы на SiO₂ акридина расположены примерно там же, где и полосы люминесценции акридина, растворённого в воде с максимумами в районе длин волн 450 и 470 нм (кривая 2), однако в воде при

Рис. 1. Спектры акридина, адсорбированного на SiO_2 :

возбуждение, $\lambda_{\text{рег}}$, нм: 1 — 510, 2 — 470; люминесценция, λ_{ex} , нм: 3 — 354 (I_{max} на 460 нм), 4 — 430 (I_{max} на 470 нм)

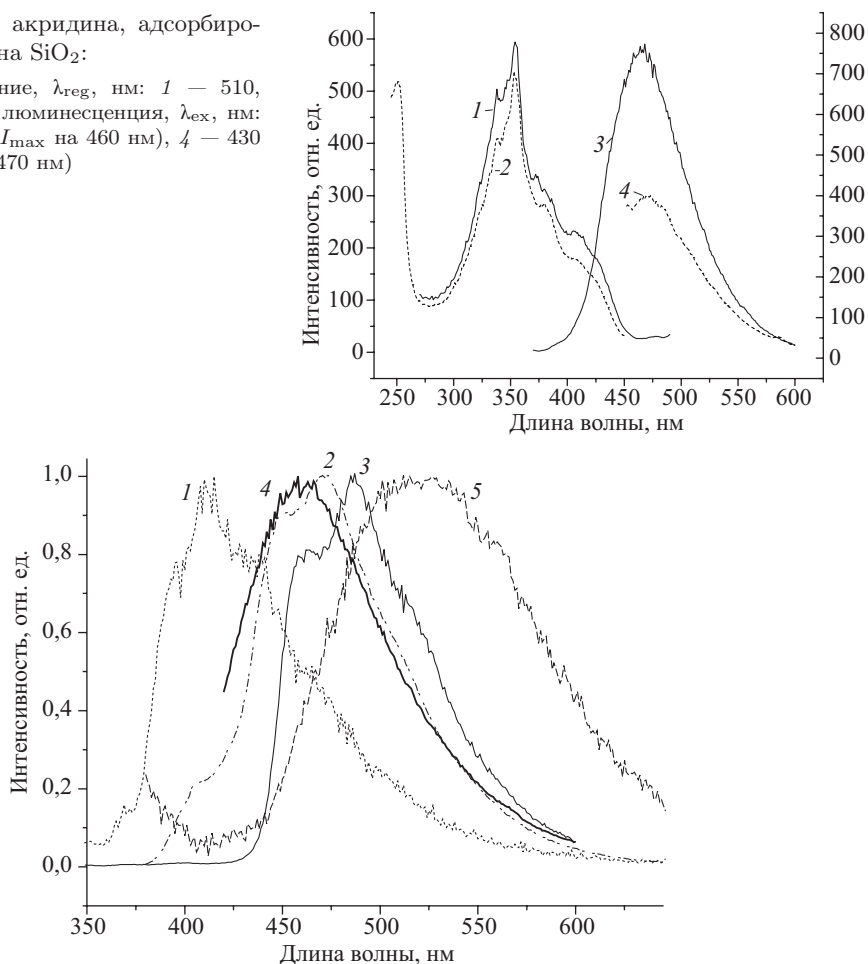


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции, $\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм:

1 — раствор акридина в CH_2Cl_2 ; 2 — раствор акридина в H_2O ; 3 — раствор акридин- H^+ -BARF $^-$ в CH_2Cl_2 ; 4 — акридин, адсорбированный на SiO_2 из газовой фазы; 5 — тот же образец через 1 год

возбуждении на 360 нм наблюдаются обе полосы люминесценции, тогда как на SiO_2 полоса люминесценции у длины волны 460 нм выявляется при возбуждении на 360 нм без намёка на полосу у 470 нм, а максимум люминесценции у 470 нм появляется только при возбуждении на 430 нм.

Обнаружено, что спектры люминесценции акридина, адсорбированного на SiO_2 из газовой фазы, меняются со временем. Первоначальный спектр люминесценции приведён на рис. 2, кривая 4. Спектр люминесценции того же образца, полученный после года хранения в запаянной кювете при комнатной температуре, показан на кривой 5. Видно, что полоса люминесценции сдвинулась в длинноволновую область (максимум на 525 нм) и приобрела колоколообразную форму. Аналогичный спектр люминесценции наблюдался для акридина, адсорбированного на SiO_2 из раствора в дихлорметане. На рис. 3 он приведён в сравнении со спектрами люминесценции протонированного и непротонированного акридина в дихлорметане. Видно, что полоса люминесценции адсорбированного акридина в данном случае тоже имеет колоколообразную форму

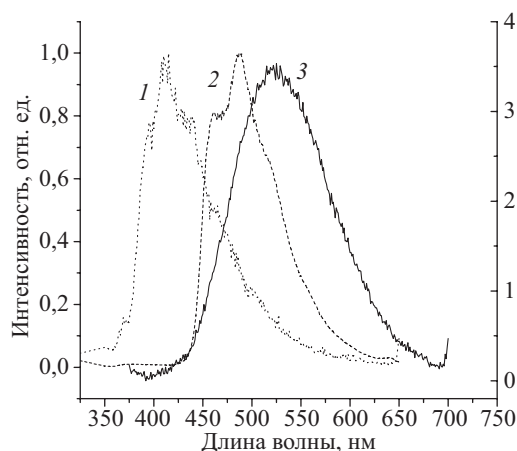


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции:

1 — акридин в CH_2Cl_2 ; 2 — $[\text{акридин-Н}]^+\text{BArF}^-$ в CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм; 3 — акридин, адсорбированный на SiO_2 из CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 357$ нм

с максимумом на длине волны 525 нм, т. е. расположена в более длинноволновой области, чем спектр люминесценции протонированного акридина.

Исследование кинетики люминесценции акридина, адсорбированного на SiO_2 из раствора, в наносекундном диапазоне показало трёхэкспоненциальный характер затухания: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + C$ с временами жизни: 3 нс ($A_1 = 15,7$), 15 нс ($A_2 = 11,8$) и 48 нс ($A_3 = 1,0$), которые не зависят от спектральной области регистрации. Измерение кинетики люминесценции в миллисекундном диапазоне показало двухэкспоненциальную зависимость затухания: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + C$ с временами жизни 1 мс ($A_1 = 5$) и 15–20 мс ($A_2 = 0,3$). Затухание в наносекундном диапазоне соответствует флуоресценции, а затухание в миллисекундном диапазоне может относиться к замедленной флуоресценции или фосфоресценции.

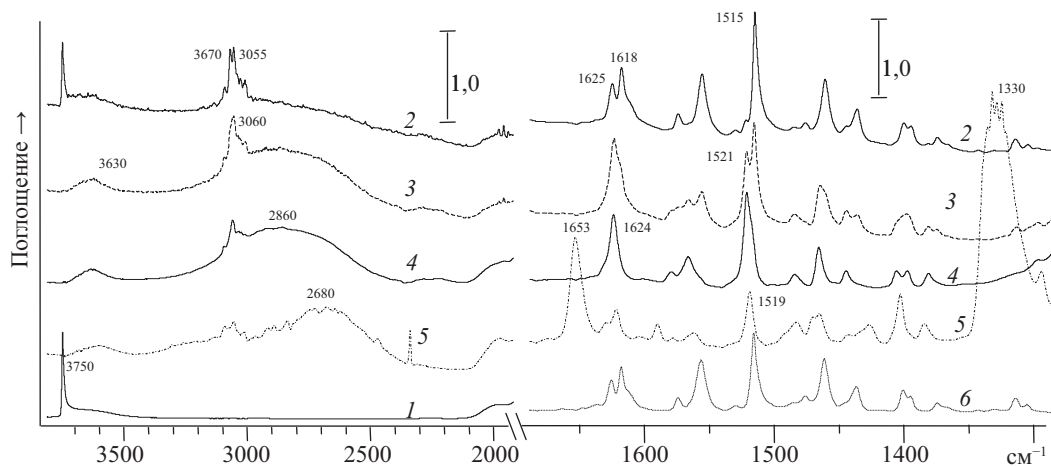


Рис. 4. ИК-спектр SiO_2 , вакуумированного при 873 К (1), после сублимации акридина (2), прогрева при 323 К (3) и 343 К (4) и добавления SO_2 (5); и спектр плёнка акридина на KBr (6):

все спектры записаны при 77 К; из спектров в области длин волн 1700–1300 cm^{-1} поглощение исходного образца (спектр 1)

В ИК-спектре исходного образца аэросила после термовакуумной обработки при 873 К (рис. 4, кривая 1) присутствует узкая полоса силанольных групп на длине волны 3750 см^{-1} . После сублимации акридина её интенсивность немного уменьшается, и возникает ряд полос, очевидно, принадлежащих акридину. Пропускание образца при этом падает примерно на два порядка. Прогрев образца при 323 К не восстанавливает его прозрачность, однако приводит к изменениям в спектре: полоса силанольных групп исчезает, и вместо неё возникает широкая полоса возмущённых гидроксидов на длине волны 2860 см^{-1} и более слабая — на длине волны 3630 см^{-1} . Происходят изменения и в спектре акридина, которые завершаются после прогрева при 343 К одновременно с восстановлением прозрачности образца: дублеты из узких полос на длинах волн 3070 и 3055 см^{-1} , а также 1625 и 1618 см^{-1} превращаются в одиночные полосы на длинах волн 3060 и 1624 см^{-1} , а полоса на длине волны 1515 см^{-1} смещается к 1521 см^{-1} .

Ранее было показано [9, 10], что адсорбция пиридина и диметилпиридина на аэросиле происходит путём образования сильной водородной связи с силанольными группами без переноса протона. Однако добавление SO_2 увеличивает их протонодонорную способность настолько, что происходит обратимое протонирование адсорбированных оснований с характерными изменениями в спектре. Чтобы проверить, происходят ли подобные превращения с адсорбированным акридином, нами также были изучены изменения спектра при добавлении SO_2 . Кривая 5 на рис. 4 показывает спектр после впуска в кювету порции SO_2 , повышения температуры до 200 К и повторного охлаждения до 77 К. Видно, что одновременно с появлением полосы адсорбированного SO_2 при 1330 см^{-1} спектр адсорбированного акридина резко изменяется. В частности, полоса 1624 см^{-1} почти полностью исчезает и возникает новая полоса при 1654 см^{-1} . Откачка газовой фазы при 300 К восстанавливает исходный спектр адсорбированного акридина.

На рис. 4, кривая 6, показан также спектр плёнки акридина, полученный при сублимации последнего с осаждением на подложку из KBr. Видно, что этот спектр практически не отличается от кривой 2.

4. Обсуждение. Протонирование акридина приводит к характерному уширению спектра поглощения (появляется полоса на длине волны 410–450 нм) [11], возрастанию интенсивности и длинноволновому сдвигу полосы люминесценции (максимум полосы смещается до длин волн 480–485 нм) [1, 12]. Все эти изменения могут служить идентификаторами переноса протона по водородной связи к гетероатому акридина.

Засветка в ходе адсорбции акридина из газовой фазы не влияет на его люминесценцию, т. е. либо перенос протона под действием возбуждающего света не происходит, либо он легко обратим. Чтобы проверить гипотезу о наличии фотопереноса протона, измерение спектров начиналось с возбуждения в длинноволновом «хвосте», характерном для протонированного и водородносвязанного акридина [9]. Этот «хвост» также присутствует в спектре возбуждения люминесценции адсорбированного акридина. Учитывая, что спектры люминесценции акридина, адсорбированного на SiO_2 из газовой фазы, лежат в более коротковолновой области по сравнению со спектром люминесценции протонированного акридина, но в более длинноволновой относительно непротонированного, можно предположить, что акридин не протонируется, но образует водородную связь с силанольными группами на поверхности SiO_2 . Ранее было показано [10], что чем сильнее донор протона, тем сильнее смещается максимум люминесценции комплекса акридина с этим донором протона. Положение полос люминесценции адсорбированного акридина почти совпадает с положением полос люминесценции водного раствора акридина. Можно предположить, что акридин образует водородную связь

с адсорбционными центрами поверхности SiO_2 , подобную водородной связи акридина с молекулой воды.

Наличие двух полос в спектре люминесценции водного раствора акридина может указывать на то, что за время жизни возбуждённого состояния может изменяться ближайшее окружение молекулы и/или имеет место её вращение; и возникает колебательная релаксация уже в новом положении с последующим испусканием кванта на частоте, не характерной для того окружения, при котором был поглощён квант, вызвавший возбуждение. Полоса люминесценции адсорбированного акридина не имеет выраженной колебательной структуры, однако зависит от длины волны возбуждения: при возбуждении на длине волны 354 нм люминесцирует с максимумом около 460 нм, а при возбуждении на 430 нм — около 470 нм. Исходя из этого можно предположить, что адсорбция изолированных молекул акридина на SiO_2 происходит как минимум двумя способами, при этом адсорбированные молекулы имеют различные спектры люминесценции и её возбуждения, зависящие от локального окружения и ориентации молекулы относительно него. Причём, в отличие от ситуации в растворе, за время жизни адсорбированной молекулы в возбуждённом состоянии не меняется её пространственное положение.

Длинноволновый сдвиг и колоколообразная форма полосы люминесценции акридина, адсорбированного из раствора или при длительном контакте образца с парами акридина, могут свидетельствовать о том, что наблюдаемая люминесценция принадлежит эксимерам акридина. Сложный характер затухания также может подтверждать это предположение. Эксимеры могут появляться на поверхности только в случае адсорбции по островковому типу, когда две или более адсорбированные молекулы находятся в тесном контакте между собой. Принимая во внимание то, что акридин образует агрегаты в растворе при повышении концентрации, можно предположить, что при адсорбции из раствора акридин садится на поверхность в виде островков, при этом на поверхности SiO_2 может присутствовать более одного монослоя и могут быть сформированы достаточно крупные агрегаты. По спектрам люминесценции видно, что со временем агрегаты молекул акридина образуются на поверхности SiO_2 и при адсорбции из газовой фазы. Существенно, что столь длинноволновые полосы люминесценции не наблюдаются в спектрах ни твёрдого акридина, ни его разбавленных растворов, ни при его протонировании. Таким образом, представляется, что для образования эксимеров необходимым условием является взаимодействие акридина с поверхностью адсорбента.

Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с выводами из спектров люминесценции. Первоначально сублимированный акридин оседает на поверхности образца в виде слоя твёрдой фазы, отличающегося от плёнки, нанесённой на KBr, только сильным рассеянием. Повышение температуры приводит к миграции молекул в толщу образца, испарению слоя и восстановлению прозрачности. При этом адсорбированные молекулы связываются с поверхностными силанольными группами, образуя с ними прочную водородную связь с весьма значительным сдвигом частоты валентного колебания (до 2860 см^{-1} при 77 К). Полоса на отметке 3660 см^{-1} , по-видимому, принадлежит группам OH^- , возмущённых водородной связью с ароматическим кольцом адсорбированных рядом молекул. Добавление SO_2 определённо вызывает протонирование большей части адсорбированного акридина, и возникающая на отметке 1653 см^{-1} полоса должна быть приписана образующимся катионам акридиния. Протонирование обратимо: откачка газовой фазы при 230–300 К приводит к десорбции SO_2 и восстановлению спектра водородносвязанного акридина. Таким образом, ИК-спектр позволяет чётко идентифицировать образование протонированного акридина и подтверждает, что при адсорбции на SiO_2 в обычных условиях протонирования не происходит.

5. Заключение. Показано, что, сочетая люминесцентную и ИК-спектроскопию, удастся получить более полную информацию о состоянии молекулы и корректнее интерпретировать полученные данные, в том числе о распределении адсорбированных молекул на поверхности и их взаимодействии между собой.

Для акридина, адсорбированного на SiO_2 из газовой фазы, установлено, что засветка по ходу напыления не влияет на параметры люминесценции готового образца, т. е. не наблюдается протонирование акридина под действием возбуждающего света. Очевидно, акридин образует водородную связь с силанольными группами поверхности SiO_2 . Этот вывод следует из меньшего длинноволнового сдвига спектра люминесценции адсорбированного акридина по сравнению со спектром его протонированной формы. Данные ИК-спектроскопии, где спектральные проявления протонированного и водородно-связанного акридина чётко различаются, находятся в полном согласии с такой интерпретацией.

Исследования акридина, адсорбированного из раствора, показывают, что в этом случае акридин садится на поверхность сразу в агрегированном состоянии. Об этом свидетельствуют данные о времени жизни, а также положение и форма полосы люминесценции. Значительное смещение максимума полосы люминесценции в сторону длинных волн можно объяснить образованием эксимеров. Условием этого образования является присутствие поверхностных агрегатов. Свидетельства образования агрегатов наблюдаются и при длительном взаимодействии паров акридина с SiO_2 и при его адсорбции из газовой фазы.

Детальную информацию о взаимодействии между адсорбированными молекулами на поверхности оксидов и роли поверхности в механизме этих так называемых латеральных взаимодействий можно получить из ИК-спектров [13]. Данные об образовании эксимеров и их колебательных спектрах могли бы быть получены с использованием спектроскопии с разрешением во времени. Весьма интересным представляется исследование возможности образования эксимеров из разных молекул, различающихся спектрами люминесценции. В этом случае можно ожидать проявлений переноса энергии возбуждения между адсорбированными молекулами, а в ИК-спектрах молекул с близкими колебательными частотами — обмена энергией колебательного возбуждения за счёт резонансного диполь-дипольного взаимодействия [13, 14]. Работа в этом направлении продолжается.

* * *

Ю. А. Рожкова признательна Немецко-Российскому междисциплинарному научному центру (G-RISC), финансируемому Федеральным министерством иностранных дел Германии через Германскую службу академических обменов (DAAD). Авторы благодарны И. Г. Шендеровичу, А. А. Гуринову, А. О. Орловой, П. М. Толстому за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

Литература

1. Александрова Г. П., Бучнева А. И., Игнатъева Л. А., Левшин Л. В. Люминесценция акридина на поверхности катализаторов SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Журн. прикл. спектр. 1970. Т. 13, вып. 2. С. 255–261.
2. Самчук А., Смирнова Н. П., Еременко А. М. Спектральные параметры и фотопротолитические взаимодействия для акридина адсорбированного на оксиде кремния // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 52 (2). С. 267–271.
3. Shenderovich I. G., Buntkowsky G., Schreiber A., Gedat E., Sharif S., Albrecht J., Golubev N. S., Findenegg G. H., Limbach H.-H. Pyridine- ^{15}N A mobile NMR sensor for surface acidity and surface defects of mesoporous silica // J. Phys. Chem. (B). 2003. Vol. 107. P. 11924–11939.
4. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.

5. Lahiri S. C. Acidity constants in the excited singlet states // *J. Sci. and Ind. Hes.* 1979. Vol. 38. P. 492–509.
6. Kellmann A., Lion Y. Acid-base equilibria of the excited singlet and triplet states and the semi-reduced form of acridine orange // *Photochemistry and photobiology.* 1979. Vol. 29, iss. 2. P. 217–222.
7. Tsyganenko A. A. Low temperature infrared spectroscopy of surface species // *Physics and chemistry at low temperatures* / ed. by L. Khriachtchev. World Scientific, 2011. P. 267–296.
8. Tsyganenko A. Variable temperature IR spectroscopy in the studies of oxide catalysts // *Topics in Catalysis.* 2013. Vol. 56, iss. 11. P. 905–913.
9. Tsyganenko A. A., Storozheva E. N., Manoilova O. V. Manifestations of the acidity of adsorbed molecules in H-bonded complexes with silanol groups. Lewis acidity of ozone // *Catal. Today.* 2001. Vol. 70, N 1–3. P. 59–71.
10. Tsyganenko A. A., Storozheva E. N., Manoilova O. V., Lesage T., Daturi M., Lavalley J.-C. Bronsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids // *Catal. Lett.* 2000. Vol. 70, N 3–4. P. 159–163.
11. Рожкова Ю. А., Гуринов А. А., Орлова А. О., Маслов В. Г., Шендерович И. Г., Коротков В. И. Спектрофотометрические исследования протонированных форм гетероциклических соединений // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 113, вып. 3. С. 306–310.
12. Rozhkova Yu., Gurinov A., Tolstoy P., Denisov G., Shenderovich I., Korotkov V. Acridine — a promising fluorescence probe of non-covalent molecular interactions // *Z. Phys. Chemie.* 2013. Vol. 227, N 6–7. P. 857–868.
13. Dobrotvorskaia A. N., Pestsov O. S., Tsyganenko A. A. Lateral interaction between molecules adsorbed on the surfaces of non-metals // *Topics in Catalysis.* 2017. Vol. 60, N 19–20. P. 1506–1521.
14. Dobrotvorskaia A., Kolomiitsova T., Petrov S., Shchepkin D., Tsyganenko A. Effect of resonance dipole-dipole interaction on spectra of adsorbed SF₆ molecules // *Spectrochimica Acta (A).* 2015. Vol. 148. P. 271–279.

References

1. Aleksandrova G. P., Buchneva A. I., Ignat'eva L. A., Levshin L. V. Luminescencesia akridina na poverkhnosti katalizatorov SiO₂ i γ -Al₂O₃ [Luminescence of acridine on the surface of the catalysts silica gel and γ -alumina]. *Zhurn. prikl. spektr. [J. Applied Spectroscopy]*, 1970, vol. 13, iss. 2, pp. 255–261. (In Russian)
2. Samchuk A., Smirnova N. P., Eremenko A. M. Spektral'nye parametry i fotoprotoliticheskie vzaimod-eistviia dlia akridina adsorbirovannogo na okside kremniia [Spectral parameters and photoprotolytic interactions for acridine adsorbed on silica]. *Zhurn. prikl. spektr. [J. Applied Spectroscopy]*, 1990, vol. 52 (2), pp. 267–271. (In Russian)
3. Shenderovich I. G., Buntkowsky G., Schreiber A., Gedat E., Sharif S., Albrecht J., Golubev N. S., Findenegg G. H., Limbach H.-H. Pyridine-¹⁵N A mobile NMR sensor for surface acidity and surface defects of mesoporous silica. *J. Phys. Chem. (B)*, 2003, vol. 107, pp. 11924–11939.
4. Terenin A. N. *Fotonika molekul krasitelei [Photonics of molecules of dyes]*. Leningrad, Nauka Publ., 1967. 616 p. (In Russian)
5. Lahiri S. C. Acidity constants in the excited singlet states. *J. Sci. and Ind. Hes.*, 1979, vol. 38, pp. 492–509.
6. Kellmann A., Lion Y. Acid-base equilibria of the excited singlet and triplet states and the semi-reduced form of acridine orange. *Photochemistry and photobiology*, 1979, vol. 29, iss. 2, pp. 217–222.
7. Tsyganenko A. A. Low temperature infrared spectroscopy of surface species. *Physics and chemistry at low temperatures*. Ed. by L. Khriachtchev. World Scientific, 2011, pp. 267–296.
8. Tsyganenko A. Variable temperature IR spectroscopy in the studies of oxide catalysts. *Topics in Catalysis*, 2013, vol. 56, iss. 11, pp. 905–913.
9. Tsyganenko A. A., Storozheva E. N., Manoilova O. V. Manifestations of the acidity of adsorbed molecules in H-bonded complexes with silanol groups. Lewis acidity of ozone. *Catal. Today*, 2001, vol. 70, no 1–3, pp. 59–71.
10. Tsyganenko A. A., Storozheva E. N., Manoilova O. V., Lesage T., Daturi M., Lavalley J.-C. Bronsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids. *Catal. Lett.*, 2000, vol. 70, no 3–4, pp. 159–163.
11. Rozhkova Yu. A., Gurinov A. A., Orlova A. O., Maslov V. G., Shenderovich I. G., Korotkov V. I. Spectrophotometric investigations of protonated forms of heterocyclic compounds. *Optics and spectroscopy*, 2012, vol. 113, iss. 3, pp. 275–278.
12. Rozhkova Yu., Gurinov A., Tolstoy P., Denisov G., Shenderovich I., Korotkov V. Acridine — a promising fluorescence probe of non-covalent molecular interactions. *Z. Phys. Chemie*, 2013, vol. 227, no 6–7, pp. 857–868.

13. Dobrotvorskaia A. N., Pestsov O. S., Tsyganenko A. A. Lateral interaction between molecules adsorbed on the surfaces of non-metals. *Topics in Catalysis*, 2017, vol. 60, no 19–20, pp. 1506–1521.

14. Dobrotvorskaia A., Kolomiitsova T., Petrov S., Shchepkin D., Tsyganenko A. Effect of resonance dipole-dipole interaction on spectra of adsorbed SF₆ molecules. *Spectrochimica Acta (A)*, 2015, vol. 148, pp. 271–279.

Статья поступила в редакцию 11 января 2018 г.

Контактная информация

Рожкова Юлия Александровна — кандидат физико-математических наук;
e-mail: y.rozhkova@spbu.ru

Малкин Владимир Михайлович — кандидат физико-математических наук;
e-mail: vlmalkin@yandex.ru

Коротков Валентин Иванович (1947–2014) — доктор физико-математических наук, профессор.

Цыганенко Алексей Алексеевич — доктор физико-математических наук, профессор;
e-mail: atsyg@yandex.ru

Rozhkova Yuliia Alexandrovna — PhD; e-mail: y.rozhkova@spbu.ru

Malkin Vladimir Mikhailovich — PhD; e-mail: vlmalkin@yandex.ru

Korotkov Valentin Ivanovich (1947–2014) — Doctor of Physics and Mathematics, Professor.

Tsyganenko Alexey Alexeevich — Doctor of Physics and Mathematics, Professor;
e-mail: atsyg@yandex.ru